

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-092576

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C08G 61/02
C08L 65/00
C09K 11/06
H01L 33/00
H05B 33/10
H05B 33/22
H05B 33/26

(21)Application number : 09-116158

(71)Applicant : CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOG LTD

(22)Date of filing : 18.04.1997

(72)Inventor : FRIEND RICHARD H
BURROUGHS JEREMY H
BRADLEY DONAL D

(30)Priority

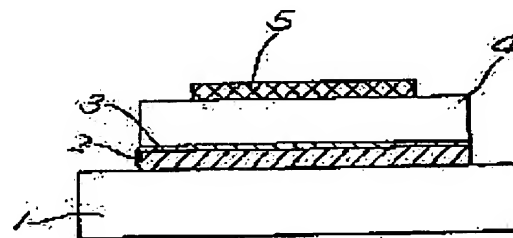
Priority number : 89 8909011 Priority date : 20.04.1989 Priority country : GB

(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a highly reliable electroluminescent element which has a wide surface area and whose electric power consumption is low by forming a poly phenylene vinylene PPV film with the thickness within a specified μ m range on the surface of a first charge injection contact layer.

SOLUTION: Using a borosilicate glass 1 as a glass substrate, a first electric charge injection contact layer 2 is formed on the upper face of the substrate. This electric charge injection contact layer 2 is formed by thermal evaporation of aluminum through a shadow mask and the resultant substrate is exposed to air to form a thin film surface oxidized layer 3 and the electric charge injection contact layer is thus obtained. Next, a polymer solution is applied to the whole surface area of a joining substrate and while keeping the upper face in a horizontal state, the substrate is rotated at a specified rotation speed on an axis and the resultant substrate coated with a polymer precursor layer is thermally treated in a vacuum oven to convert the precursor into poly phenylene vinylene PPV. The obtained PPV film 4 has 100-300nm thickness. After that, a second electric charge injection contact layer 5 is formed on the PPV film 4 by evaporation of gold or aluminum and an electric charge injection contact layer with 20-30nm thickness is thus obtained.



LEGAL STATUS

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

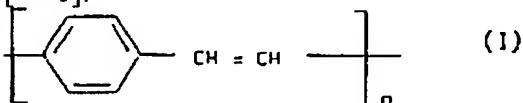
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thin precise semi-conductor layer of the configuration of the polymer film which consists of a kind of conjugation polymer at least, They are the electroluminescence devices which consist of the 2nd contact layer which touches the 2nd front face of the 1st contact layer which touches the 1st front face of a semi-conductor layer, and a semi-conductor layer. The polymer film of a semi-conductor layer If electric field are applied between the 1st and 2nd contact layers through a semi-conductor layer so that the 2nd contact layer may just be carried out to the 1st contact layer Electroluminescence devices characterized by injecting a charge carrier into a semi-conductor layer, and having the external charge carrier of concentration low enough so that luminescence may be made from a semi-conductor layer.

[Claim 2] It sets to electroluminescence devices according to claim 1, and a conjugation polymer is a formula



[the phenylene ring having among a formula one or the substituent beyond it chosen independently if needed from alkyl (suitably methyl), alkoxy (suitably ethoxy [methoxy or ethoxy]) one, a halogen (suitably chlorine or a bromine), or nitroglycerine, respectively] Pori (p-phenylenevinylene) [PPV] it is -- electroluminescence devices characterized by things.

[Claim 3] The electroluminescence-devices component to which the thin precise polymer film is characterized by being [of the range from 10nm to 5 micrometers] the thing of uniform thickness substantially in electroluminescence devices according to claim 1 or 2.

[Claim 4] Electroluminescence devices characterized by a conjugation polymer having the semi-conductor band gap of the range of 1 to 3.5eV in electroluminescence devices given in either of said claims.

[Claim 5] Electroluminescence devices to which the rate of the conjugation polymer in the electroluminescence field of the polymer film comes out enough attaining the osmosis threshold of the charge transfer in the inside of the conjugation polymer which exists in the film, and is characterized by a certain thing in electroluminescence devices given in either of said claims.

[Claim 6] Electroluminescence devices to which the 1st charge impregnation contact layer is a thin layer of the aluminum by which the thin oxide layer was formed in the one front face, and is characterized by the 1st front face of a semi-conductor layer touching said oxide layer in electroluminescence devices given in either of said claims.

[Claim 7] Electroluminescence devices characterized by being chosen from the group which the 1st contact layer becomes from the alloy of aluminum or magnesium, and silver in electroluminescence devices according to claim 1 to 5.

[Claim 8] Electroluminescence devices characterized by being chosen from the group which the 2nd charge impregnation layer becomes from aluminum and gold in electroluminescence devices according to claim 6.

[Claim 9] Electroluminescence devices characterized by at least one of the 1st and 2nd charge impregnation contact layers being translucent at least in electroluminescence devices given in either of said claims.

[Claim 10] Electroluminescence devices characterized by the 2nd contact layer consisting of indium oxide or indium tin oxide in electroluminescence devices according to claim 7.

[Claim 11] Electroluminescence devices characterized by being chosen from the group which the 1st contact layer becomes from amorphous silicon, and the 2nd contact layer becomes from aluminum, gold, and indium oxide in electroluminescence devices according to claim 1 to 5.

[Claim 12] Electroluminescence devices characterized by at least one of the 1st and 2nd charge impregnation contact layers touching the support substrate in electroluminescence devices given in either of said claims.

[Claim 13] Electroluminescence devices characterized by a support substrate being quartz glass in electroluminescence devices according to claim 9.

[Claim 14] The array characterized by being arranged so that it may be the array which consists of electroluminescence devices of a publication and the address of the 1st and 2nd charge impregnation contact layers may be alternatively carried out to either of said claims in said array.

[Claim 15] The thin precise semi-conductor layer of the configuration of the polymer film which consists of at least one sort of conjugation polymers. It is made to adhere on a base according to the process which heats the precursor polymer which was made to adhere on a substrate by having used the thin film of a precursor polymer as the polymer thin film, and adhered to the degree to an elevated temperature, and generates a conjugation polymer. The thin layer of the 1st contact layer is prepared in contact with the 1st front face of said semi-conductor layer. It is the approach of manufacturing the electroluminescence devices which prepare the thin film of the 2nd contact layer in contact with the 2nd front face of said semi-conductor layer. If the polymer film applies electric field between the 1st [which touched said semi-conductor layer], and 2nd contact layers so that the 2nd contact layer may just be carried out to the 1st contact layer. The manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by injecting a charge carrier into a semi-conductor layer, and having the external charge carrier of concentration low enough so that luminescence may be made from a semi-conductor layer.

[Claim 16] In the manufacture approach according to claim 15, first, on a support substrate, make said 1st charge impregnation contact layer adhere, and a compound substrate is formed. Said precursor polymer is made to adhere as thin precise polymer film on said 1st charge impregnation contact layer. Next, the manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by heating a compound substrate and a precursor polymer to the elevated temperature which generates said conjugation polymer in the polymer film, and making said 2nd charge impregnation contact layer adhere on the polymer film finally.

[Claim 17] The manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by for a precursor polymer being fusibility and adhering as a polymer thin film on a substrate by spin coating in the manufacture approach according to claim 15 or 16.

[Claim 18] The manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by a precursor polymer being a precursor polymer of Pori (p-phenylenevinylene) [PPV] in the manufacture approach according to claim 15 to 17.

[Claim 19] The manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by the thin precise polymer film being the thing of the uniform thickness of the range from 10nm to 5 micrometers in the manufacture approach according to claim 15 to 18.

[Claim 20] The manufacture approach of electroluminescence devices that the 1st charge impregnation contact layer is a thin layer of the aluminum by which the thin oxide layer was formed in that one front face, and the oxide thin film of this 1st charge impregnation contact layer is characterized by contacting the 1st front face of said semi-conductor layer, and being prepared in the manufacture approach according to claim 15 to 19.

[Claim 21] The manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by being chosen from the group which the 2nd charge impregnation layer becomes from aluminum and gold in the manufacture approach according to claim 15 to 20.

[Claim 22] The manufacture approach of the electroluminescence devices which are chosen from the group which the 1st contact layer becomes from the alloy of aluminum and magnesium / silver in the manufacture approach according to claim 15 to 19, and are characterized by the 2nd contact layer being indium oxide.

[Claim 23] The manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by being chosen from the group which the 1st contact layer becomes from amorphous silicon, and the 2nd contact layer becomes from aluminum, gold, and indium oxide in the manufacture approach according to claim 15 to 19.

[Claim 24] The manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by vacuum evaporation adhering to the 1st and 2nd charge impregnation contact layers in the manufacture approach according to claim 15 to 24.

[Claim 25] The manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by a support substrate being quartz glass in the manufacture approach according to claim 15 to 24.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a detail further about electroluminescence devices and its manufacture approach at the electroluminescence devices whose luminous layer is a semi-conductor, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electroluminescence (EL) component is constituted so that light may be emitted under the effect of electric field. Thus, the general operation over the physical process in the semi-conductor used is performed through radiation association of an electronic-electron hole pair poured into a semi-conductor from the electrode with which a semi-conductor faces. As the example, they are GaP and same III. There is light emitting diode on the basis of a group-V group semi-conductor. Although these components are used effectively and broadly, since the magnitude is very minute, they are faced using it for a large area display, and are also uneconomical with difficulty. Some kinds of ingredients of the substitute in which the use to a large area display is possible are known, and the greatest efforts were turned to ZnS in the inorganic semi-conductor. This system has the practical fault which cannot be disregarded, and the problem that the 1st dependability is scarce. It is thought that an example of the mechanism concerning ZnS is that local excitation of the semi-conductor eased by radio luminescence by accelerating one sort of carriers through a semi-conductor under a heavy current community arises.

[0003] It is known in the organic material that an anthracene, perylene, and a simple substance aromatic series molecule (simple aromatic molecules) like coronene show an electroluminescence.

[0004] Junction in about [that they lack dependability like ZnS as a practical trouble of these ingredients], these organic layers, and a current impregnation electrode layer (current-injecting electrode layers) is difficult.

[0005] Techniques, such as sublimation of an organic material, are ***** about the disadvantage that the layer obtained is soft, and it is easy to recrystallize, and an elevated-temperature deposit of an up contact layer (top contact layer) cannot be borne.

[0006] techniques, such as the Langmuir-BUROIETTO (Langmuir-Blodgett) vacuum evaporation of an aromatic compound by which reforming was carried out suitably, -- degradation of membranous quality, and dilution of the active matter -- the jump of a manufacturing cost is caused further.

[0007] The electroluminescence devices using an anthracene are indicated by the U.S. Pat. No. 3,621,321 number. This component consumes a lot of power, and has un-arranging [that it is low luminescence].

[0008] Offering the improved component, the U.S. Pat. No. 4,672,265 number has indicated the electroluminescence devices which have the two-layer structure as a luminous layer.

[0009] However, the matter proposed by said two-layer structure is an organic material which has above-mentioned un-arranging.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the electroluminescence devices which avoid above un-arranging beforehand or reduction-ize said un-arranging at least, and its manufacture approach.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The thin precise semi-conductor layer of the configuration of the polymer film which will consist of at least one sort of conjugation polymers if this invention is caused like 1 voice, They are

the electroluminescence devices which consist of the 2nd contact layer which touches the 2nd front face of the 1st contact layer which touches the 1st front face of a semi-conductor layer, and a semi-conductor layer. The polymer film of a semi-conductor layer If electric field are applied between the 1st and 2nd contact layers through a semi-conductor layer so that the 2nd contact layer may just be carried out to the 1st contact layer A charge carrier is injected into a semi-conductor layer, and the electroluminescence devices characterized by having the external charge carrier of concentration low enough so that luminescence may be made from a semi-conductor layer are offered.

[0012] This invention sets a foundation by pouring in a charge carrier from a suitable contact layer to discovery by this invention person of the ability to make a conjugation polymer semi-conductor demonstrate an electroluminescence etc.

[0013] It is known in itself [conjugation polymer]. For example, those use to an optical modulator is considered by the Europe patent application No. 0294061. In that case, polyacetylene is used as an active layer in the 1st and 2nd inter-electrode modulated structures. It is necessary to prepare an insulating layer between one and the active layers of an electrode so that a space-charge region may be formed in the active layer which brings about the optical modulation effectiveness. Since a space charge layer exists and formation of an electron / electron hole pair to which the collapse emits light is made into implementation impossible, such structure cannot show an electroluminescence. Anyway, since the optical modulation effectiveness is destroyed by it, it is not desirable to demonstrate an electroluminescence in the Europe patent application No. 0294061 at all.

[0014] It is desirable that a conjugation polymer (Coniugated Polymer) is Pori (p-phenylenevinylene) in the component concerning this invention. The 1st charge impregnation contact layer (first charge injection contactlayer) It consists of a thin layer of the aluminum by which the thin oxide layer was formed in the front face by the side of one. The 1st front face of a semi-conductor layer touches said oxide layer, and the 2nd charge impregnation contact layer (second charge injection contact layer) is a thin layer of aluminum or gold.

[0015] In other embodiments, a conjugation polymer is PPV, the 1st contact layer is the alloy of aluminum or magnesium, and silver, and the 2nd contact layer is indium oxide.

[0016] In the still more nearly another embodiment, a conjugation polymer is PPV, one of the contact layers consists of amorphous silicon, and the contact layer of another side is chosen from the groups which consist of aluminum, gold, a magnesium-silver alloy, and indium oxide.

[0017] These embodiments carry out the laminating of either the 1st contact layer or the 2nd contact layer to a substrate, give the thin layer of PPV, and are attained by carrying out the laminating of said contact layer by which a laminating was not carried out on it.

[0018] Suitably, the polymer film has the uniform thickness of the range of 5 micrometers from 10nm in general, and a conjugation polymer has a semi-conductor band gap in 1 to 3.5eV. Moreover, the rate of the conjugation polymer in the electroluminescence field of the polymer film is enough to attain the osmosis threshold of the charge transfer in the inside of the conjugation polymer which exists in the film.

[0019] According to the 2nd mode of this invention, the thin precise semi-conductor layer of the configuration of the polymer film which consists of at least one sort of conjugation polymers It is made to adhere on a substrate according to the process which heats the precursor polymer which was made to adhere on a substrate by having used the thin film of a precursor polymer as the polymer thin film, and adhered to the degree to an elevated temperature, and generates a conjugation polymer. The thin film of the 1st contact layer is prepared in contact with the 1st front face of said semi-conductor layer. It is the approach of manufacturing the electroluminescence devices which prepare the thin film of the 2nd contact layer in contact with the 2nd front face of said semi-conductor layer. If the polymer film applies electric field between the 1st [which touched said semi-conductor layer], and 2nd contact layers so that the 2nd contact layer may just be carried out to the 1st contact layer A charge carrier is injected into a semi-conductor layer, and the manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by having the external charge carrier of concentration low enough so that luminescence may be made from a semi-conductor layer is offered.

[0020] A conjugation polymer means the polymer which has a non-existing locally pi electron system along with the main frame of a polymer. This delocalized pi electron system gives forward [which gives a semi-conductor property to a polymer and has high mobility along with the frame of a polymer], and the capacity which supports a negative charge carrier to a polymer.

[0021] Such a polymer is Journal of for example, by the R.H. friend. Molecular It is examined by 37th page - the 46th page of Electronics 4 (1988) January-March and No.1.

[0022] The mechanism used as the foundation of this invention is as follows. That is, a forward contact layer pours a positive charge carrier into the polymer film, and a negative contact layer pours a negative charge carrier into the polymer film. These charge carriers form the charge pair which collapses in radiation unitedly. In order to attain this, as for a negative contact layer, it is desirable [a forward contact layer] to choose so that it may have a low work function so that it may have a high work function. Therefore, a negative contact layer is prepared in contact with an electron injection ingredient, for example, a polymer semi-conductor layer, and when it is made negative to a polymer semi-conductor by impressing outer potential through a circuit, it consists of the metals or dope semi-conductors (doped semiconductor) which can inject an electron into a polymer semi-conductor layer. A forward contact layer is prepared in contact with a hole-injection ingredient, for example, a polymer semi-conductor layer, and when it is just carried out to a polymer semi-conductor by impressing outer potential through a circuit, it consists of the metals or dope semi-conductors which can pour in the positive charge generally called an "electron hole" to a polymer semi-conductor layer.

[0023] In order to produce a desired electroluminescence, the polymer film needs for the defect which acts as a core of non-radiative recombination not to exist substantially. It is because such a defect blocks an electroluminescence.

[0024] at least one contact layer -- charge impregnation material -- in addition, the ingredient which is useful to ensuring that control the impregnation ratio to the electroluminescence layer of an electron pair electron hole, and radiation collapse separates and arises from the charge impregnation material of a contact layer -- the layer of an organic material can be included preferably.

[0025] The film of a conjugation polymer consists of single copolymers containing the segment of a single conjugation polymer or a conjugation polymer suitably. moreover -- or the film which consists of a conjugation polymer can also consist of mixture of a conjugation polymer or a copolymer, and another, suitable polymer

[0026] The still more desirable description of the polymer film is as follows.

(i) The polymer should be stable to being exposed to oxygen, humidity, and an elevated temperature.

(ii) The polymer film should be shrunken by the stopping-power force and list to the crack initiation which considers the adhesive property between good substrate layers, a temperature rise, and pressure pressure as a cause, and it should have the resistance over expansion, recrystallization, or other gestalt change.

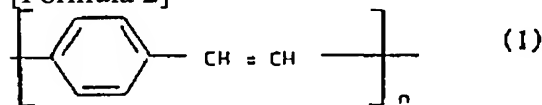
(iii) The polymer film should have recoverability to ion / atomic migration process by for example, high crystallinity and high-melting.

[0027] Next, an example of the embodiment concerning this invention is described, referring to a drawing.

[0028] The conjugation polymer film is Pori (p-phenylenevinylene) [PPV] of the following formula suitably, and the phenylene ring may have one or the substituent beyond it chosen respectively independently if needed from alkyl (suitably methyl), alkoxy (suitably ethoxy [methoxy or ethoxy]) one, a halogen (suitably chlorine or a bromine), or nitroglycerine in the following formula.

[0029]

[Formula 2]



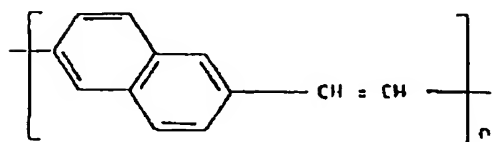
[0030] The conjugation polymer of others which are guided from Pori (p-phenylenevinylene) is also suitable for being used as polymer film of the electroluminescence devices concerning this invention.

[0031] The example of a type of such a derivative is shown below.

(i) Polymer which is obtained by transposing the phenylene ring of Formula I to a condensed-ring system, for example, permuting a phenylene ring by the anthracene or the naphthalene ring system and which shows the following structures.

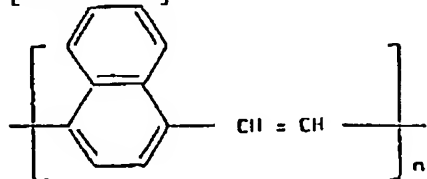
[0032]

[Formula 3]



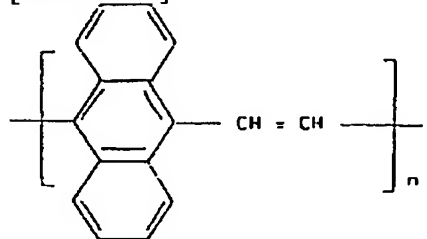
[0033]

[Formula 4]



[0034]

[Formula 5]

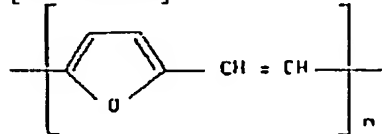


[0035] You may have a number beyond 1 or it of a class of substituents which also explained these substitution multi-ring systems about said phenylene ring.

(ii) Polymer which is obtained by permuting a phenylene ring by heterocycle systems, such as a furan ring, and which shows the following structures.

[0036]

[Formula 6]

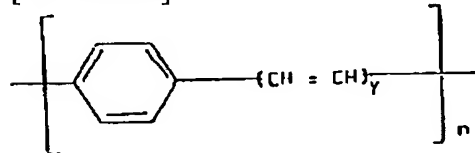


[0037] You may have a number beyond 1 or it of a class of substituents which also described the above-mentioned furan ring previously to the phenylene ring as aforementioned.

(iii) Polymer which shows the following structures acquired by increasing the number of the vinylene parts combined with one of each phenylene rings (or other ring systems explained in the above (i) or (ii)) of the.

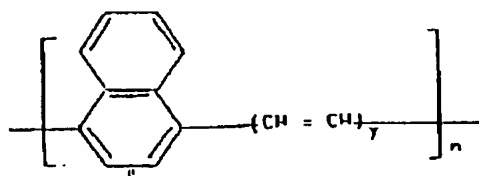
[0038]

[Formula 7]



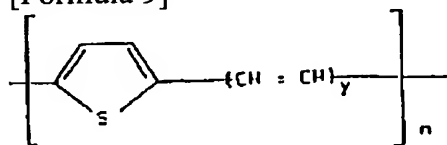
[0039]

[Formula 8]



[0040]

[Formula 9]



[0041] In said structure expression, y shows 2, 3, 4, 5, 6, and 7.

[0042] Similarly, these ring systems may have said various substituents.

[0043] The PPV derivative with which such versatility differs has a different semi-conductor energy gap. This makes it possible to constitute the electroluminescence devices which emit light on different wavelength over all the visible-spectrum sections.

[0044] The conjugation polymer film can manufacture the "precursor" polymer in which solution processing or melting processing is possible a chemical treatment and/or by heat-treating. Before converting the latter precursor polymer into a conjugation polymer by the elimination reaction succeeding, it can be pretreated in the configuration of purification or a request.

[0045] Various kinds of aforementioned PPV derivative film can be similarly given to a conductive substrate by using a suitable sulfonium precursor.

[0046] Generally, it may be advantageous suitably to use a polymer precursor with the solubility higher than a sulfonium salt precursor (II) to an organic solvent. It can attain raising the solubility to an organic solvent by replacing the sulfonium section in a precursor by the alkoxy group (usually methoxy) or the low radical of a hydrophilic property like a pyridinium radical.

[0047] Typically, the film of Pori (phenylenevinylene) is given on a conductive substrate by the approach based on a reaction graph as shown in drawing 1. A sulfonium salt monomer (II) is a precursor polymer (III) in a water solution, water ethanol mixture, or a methanol. It is compounded. The general spin-coating technique used by semiconductor industry for photoresist processing can give the solution of such a prepolymer (III) on a conductive substrate. Next, the obtained precursor polymer (III) film is converted into Pori (phenylenevinylene) (I) by heating in temperature of 200 to 350 degrees C usually.

[0048] Detailed conditions required for the chemosynthesis of a monomer (II), the polymerization to the precursor (III), and the heat inversion to PPV are reference (Applied Physics), for example, J.Phys.D by D.D.C.Bradley, 20 and 1389 (1987), and J.D.Stenger. It is indicated by Smith, Polymer by R.W.Lenz and G.Wegner, and 30 and 1048 (1989).

[0049] The Pori (phenylenevinylene) film found out being obtained from 10nm by the thickness of 10 micrometers. these PPV film -- a hoe -- only a **** pinhole is seen. The PPV film has about 2.5eV (500nm) semi-conductor energy gap. The PPV film is strong and stable in addition to air at the temperature which hardly reacts with oxygen at a room temperature, but exceeds 300 degrees C.

[0050] The leaving radical of a precursor polymer is reformed, and improvement in ordering of an ingredient is attained by ensuring going on by the single reaction, without an elimination reaction producing still more nearly another middle structure. It can follow, for example, n-dialkyl sulfonium component can be transposed to a tetrahydro thio FENIUMU component. It is desorbed from the latter component as a single leaving radical, without decomposing into alkyl mercaptan so that a dialkyl sulfide may see. In the example described here, the precursor polymer to be used contains both the things that chose the dialkyl sulfonium component as a dimethyl sulfide and a tetra-TORIEBURO thiophene (tetratryebrothiophene). Both these precursors produce the suitable PPV film to use it for the component structure shown in the following embodiments.

[0051] The ingredient which forms the film of the other suitable conjugation polymer is Pori (phenylene).

[0052] This ingredient can manufacture the derivative compounded by the biochemistry target of 5, 6-

dihydroxy cyclohexa -1, and 3-diene as starting material. These derivatives can be made into the precursor polymer which carries out a polymerization and melts into a single solvent by using a radical initiator. Manufacture of this Pori (phenylene) is Ballardet. It is indicated by al and J.Chem.Comm.954 (1983) at the detail.

[0053] The spin coat of the polymer precursor solution is carried out as thin film on a conductive substrate, and it is usually heat-treated in 140 to 240 degrees C after that, and is converted into a conjugation Pori (phenylene) polymer.

[0054] It can carry out so that copolymerization using vinyl or a diene monomer may also obtain a phenylene copolymer.

[0055] existence of the huge side chain radical which combined with the main conjugation chain the ingredient of another class to the pan which can be use in order to form the required conjugation polymer film -- or [or / that solution processing is possible in itself by include a conjugation polymer in the copolymer structure which the one or component beyond it does not conjugate] -- or melting processing is possible -- it is the conjugation polymer which is that either . For example, there is a thing in the former example below.

(a) Pori (4 and 4'-diphenylene diphenyl vinylene) [PDPV] is an arylene vinylene polymer by which the carbon of both vinylenes is permuted by the phenyl ring. Since it melts into an ordinary organic solvent, it can form the thin film.

(b) Pori (1 and 4-phenylene-1-phenyl vinylene) and the Pori (1, 4-phenylene diphenyl vinylene) polymer are the allied substances of PPV, and the carbon of the vinylene of one or both is permuted by the phenyl group, respectively. them -- an each organic solvent -- melting -- the cast -- or spin covering is carried out and it becomes a thin film.

(c) It is related with long alkyl rank (alkyl is equal to octyl or longer than it), and is [in which solution processing in an ordinary organic solvent is possible] the Pori (3-alkyl thiophene) polymer (alkyl is any one, such as propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, DESHIRU, undecyl, and dodecyl) in which melting processing is also possible.

(d) It is expected that the Pori (3-alkyl pyrrole) polymer is similar to the Pori (3-alkyl thiophene) polymer.

(e) Dissolution processing is possible for the Pori (2, 5-dialkoxy-p-FENIREBBINIREN) polymer which has bigger alkyl than butyl.

(f) Pori (phenylacetylene) is the derivative of the polyacetylene with which the hydrogen atom in a principal chain was permuted by the phenyl group. An ingredient is made fusibility by this permutation.

[0056] In order to acquire the required workability of a polymer and to make easy formation of the uniform thin film to a conductive substrate (charge impregnation contact layer) top demanded, it may be suitable to form the polymer blend of a conjugation polymer and other polymers.

[0057] Although the film of a conjugation polymer is formed, when using such a copolymer or a polymer blend the active site of the electroluminescence devices which incorporate the film of said conjugation polymer is the same as a copolymer or the percolation threshold of a polymer blend, or must include a lot of larger conjugation polymer parts than it.

[0058] Since the semi-conductor electroluminescence layer is formed as a compound layer which has the polymer layer which has a different band gap and/or a different a large number charge kind, concentration of the impregnation charge from a charge impregnation layer to into the field of the specification of electroluminescence devices is attained, for example. A compound layer can be formed by the continuous precipitation of a polymer layer. Since the film is made insolubility by the inversion process to a conjugation polymer when a conjugation polymer adheres to various film in the form of a precursor by spin or draw coating, a subsequent layer can be given similarly, without dissolving this film to which it adhered previously.

[0059]

[Example]

Electroluminescence devices were constituted as follows about "example 1" drawing 2 and drawing 3 .

[0060] The 1st charge impregnation contact layer 2 was formed in the top face of a glass substrate, for example, about 1mm quartz, or borosilicate glass 1. Through the shadow mask for making a layer with a thickness of about 20nm, heat vacuum evaporation was carried out and the charge impregnation contact layer formed aluminum. The pattern which has the shape of a split located in a line with a series of parallel with width of face of 2mm, 2mm [of gaps], and a die length of 15mm using said shadow mask is formed. The obtained aluminum

charge impregnation contact layer was exposed to air, in order to form the surface oxide layer 3 thin next. Thus, the charge impregnation contact layer was formed.

[0061] Spin coating of the precursor methanol solution of PPV with a polymer concentration of 1g [per methanol (10-25g)] was carried out at the aforementioned joint substrate. This applied the polymer solution to all the front faces of a joint substrate, and was attained by holding the top face horizontally next and rotating around a shaft at the rate by 5000r.p.m. Next, the substrate and polymer precursor layer which were obtained were heated at the temperature of 300 degrees C among vacuum oven for 12 hours. The precursor polymer was changed into PPV by this heat treatment. The obtained PPV film 4 was 100 to 300nm in thickness. Setting up the thickness of the necessary minimum film with membranous conductance, a minimum is about 20nm. However, the range of the range of desirable thickness is 1 micrometer from 20nm.

[0062] Next, on the PPV film, gold or aluminum was made to vapor-deposit and the 2nd charge impregnation contact layer 5 was formed. The shadow mask was used again, the pattern was formed on the front face of the PPV film, it rotated at the right angle and width of face of 2mm, 2mm of gaps, and a series of long and slender wafers on a par with parallel with a die length of 15mm were formed in the 1st charge impregnation contact layer. The range of the thickness of the 2nd charge impregnation contact layer was 20 to 30nm. Thus, the hole-injection contact layer was formed.

[0063] Among charge impregnation contact layers, in order to make at least one emit light from electroluminescence devices at right angles to the flat surface of a component, transparence or a translucent thing is desirable. In this example, this is made, when the layer of gold or aluminum is the thickness of 30nm or less. About the component which is about 200nm, it comes, the thickness of a PPV layer is to charge impregnation and the manifestation of a strong electroluminescence, and an electrical potential difference is about 40 volts. This electrical potential difference impresses the threshold electric field of 2×10^6 Vcm⁻¹. 2 mA/cm² In current density, luminescence made through a translucent electrode is the usual lighting conditions, and was seen with the naked eye. It hardly depended for the output of a component on the frequency to 100kHz. This shows that the response time of electroluminescence devices is very short, and quicker than 10 microseconds. On the occasion of use, electroluminescence devices were operated in air, without carrying out special care, and no signs of a depression were shown.

[0064] The spectrum of the light outputted from the component was carried out by the grating monochromator, it was detected in the cel of silicon photoelectromotive force, the component was held to the cryostat which makes measurement a room temperature (20 degrees C), and has an optical path, and it carried out at both low temperature. The result is shown in drawing 4 . The spectrum of electroluminescence devices shows that a peak shifts the location slightly, differ only 0.15eV, and emits light with temperature in a 690 to 500nm (from 1.8eV to 2.4eV) spectral range.

[0065] Other ingredients suitable for using as an electron injection contact layer, since it has a low work function compared with an electroluminescence-devices layer are the alkali which is an alloy with other metals, such as n-dope silicon of (an amorphous substance or crystallinity), silicon which has an oxide film, purity, or gold, and alkaline earth metal. Moreover, the thin layer of "n form dope" conjugation polymer can be made to be able to intervene between a metal layer and an electroluminescence polymer layer, and an electron injection contact layer can also be formed.

[0066] Other ingredients suitable for using as a hole-injection layer, since it has a high work function compared with an electroluminescence layer are an indium / stannic-acid ghost (it is transparent in the visible-spectrum section), platinum, nickel, palladium, and a graphite. Moreover, a hole-injection layer can also be formed by making the thin film of "p form dope" conjugation polymers, such as polypyrrole by which the polymerization was carried out electrochemically, and the poly thiophene, intervene between a metal layer and an electroluminescence polymer layer.

[0067] Said ingredient can be given as follows. That is, all the metals except a metal with especially high melting point temperature like platinum can be made to adhere by vacuum evaporatio. All the alloys containing the oxide of an indium/tin can be made to adhere using DC or the RF sputtering method, and electron beam vacuum deposition. Adhesion of amorphous silicon can be performed by the glow discharge adhering method from the mixture of silicon and doping agents, such as a phosphine.

[0068] The following is the example of the structure using these ingredients.

It adheres to the structure of "example 2" this example as a series of layers on a glass substrate. First, although it

is conductivity, transparent indium oxide was made to adhere on a substrate by the approach of carrying out ion-beam sputtering from an indium target to the bottom of existence of oxygen.

[0069] A sample is prepared in the cryogenic pump equipment of the base pressure of 10-8mbar. About all the adhering methods used here, water cooling of the substrate is carried out and it is held to a room temperature. Typically, the film of the transparent indium oxide which has the resistivity of $5 \times 10^{-4} \text{ ohm cm}$ typically by ion-beam sputtering from an indium target with a sticking rate of $0.1 \text{ nm} [/\text{second}]$ under existence of the oxygen pressure force of $2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ was formed. typical -- the thickness of 100nm -- about 50 ohms [per unit area] ratio -- sheet resistance is given. Such film has the optical transmission coefficient more desirable than 90% in the visible-spectrum section.

[0070] These film is judged from an X-ray and electronic analysis measurement, and is amorphous structure.

[0071] Next, a PPV layer is made to adhere on an indium oxide layer using the procedure indicated in the above-mentioned example 1. The up contact layer of aluminum is made to adhere to the thickness of 50nm by vacuum evaporation typically finally. If this structure is operated, it will function as a contact layer forward in an indium oxide contact layer, and a contact layer negative in an aluminum contact layer. Luminescence is seen through an indium oxide layer.

[0072] Thus, the PPV layer with a thickness of 70nm and 2 mm^2 which were constituted The result of the structure which has an active region is shown in drawing 5 and drawing 6 . It turns out that the threshold of the current relevant to luminescence is about 14V in drawing 5 . the spectrum of a component -- fluctuation of the reinforcement of the optical output totaled-like is shown in drawing 6 as a function of a current.

"Example 3" The up metallic contact layer of manufacture of this structure is the same as that of the above-mentioned example 2. In this example, the alloy of silver and magnesium is made to adhere by vacuum evaporation, and the up contact layer which acts as a negative contact layer is formed. Vacuum evaporation was carried out by heating the silver of the mole ratio of 1:10, and the mixture of a magnesium powder object in a boat, and it adhered to the film with a thickness of 50nm typically.

[0073] Since magnesium has a small work function, it is desirable as an ingredient for negative electrodes. By adding silver and forming an alloy, the adhesive property of the metal membrane to a polymer layer and the resistance over the oxidation are improved. The current / electrical potential difference, and the electroluminescence property of these samples were similar with what was indicated in the example 2.

"Example 4" These structures were made using the indium oxide which acts as the amorphous silicon-hydrogen alloy layer and the forward electrode which act as negative electrodes. The glass substrate which has the vacuum evaporation metallic contact layer of aluminum or chromium is used. Next, the amorphous silicon-hydrogen film was made to adhere to below by high-frequency-heating (RF) sputtering explained to a detail.

[0074] RF sputtering system to be used has two targets and a liquid nitrogen cooling getter, and is operated at intervals of a 8cm target-substrate. A processing room is the base pressure of $5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$. A magnetron target is made to support an n-dope Si wafer layer in thickness of 3mm. Before making a sample adhere, these targets are purified by carrying out reserve sputtering for 1 to 2 hours. Radiation heating of the substrate manufactured as mentioned above is carried out so that the temperature on Cu with a thickness of 3cm and the background of aluminum substrate may become 250-300 degrees C. A substrate is rotated in abbreviation 6r.p.m. It sets to the pressure of 0.007 - 0.013mbar, and the sputtering gas to be used is 30% of H_2 . It is included Ar and lets it pass in a processing room continuously during vacuum evaporation. RF output to be used has the reflected power of 2W, and is 250W. Typically, a sticking rate is a part for 12nm/, and requires 1.5-hour adhesion time amount to 1-micrometer film pressure in this case.

[0075] Obtained amorphous Si is 5×10^6 to 5×10^8 which is reddish brown. It has the rate of direct current resistance of ohm cm . [This resistivity vapor-deposited two aluminum pads at intervals of [of 0.25mm] die length of 3mm to sample a top or the bottom, and asked for them by measuring the resistance during these two contacts]. .

[0076] Next, as the PPV layer was indicated in the above-mentioned example 1, it gave the amorphous silicon-hydrogen layer, and the direct indium oxide layer was made to adhere on this PPV layer using the procedure succeeding indicated in the example 2.

[0077] The result obtained about the structure with 40nm [in 1micro in thickness with an area of 14 mm^2 manufactured using the above-mentioned process of 2 and a silicon-hydrogen layer and thickness of a PPV layer] and a thickness [of an indium oxide layer] of 250nm is shown in drawing 7 and drawing 8 . Fluctuation

of the total Wako output of as opposed to a current for the current pair voltage characteristic of the component in forward bias (an indium oxide layer is forward) is shown in drawing 7 again at drawing 8. Since charge impregnation and luminescence are started by about 17 V and the silicon-hydrogen layer of resistance exists in the case of this example, the rise of the current beyond this threshold is gently-sloping rather than the structure where it does not have such a layer as shown in drawing 5 sees.

[0078] Moreover, this kind of structure showed weaker electroluminescence in the reverse bias (an indium oxide contact layer is negative to a silicon-hydrogen contact layer). However, it is desirable to operate it by forward bias.

Except for having transposed the "example 5" indium oxide maximum upper layer to translucent gold or an aluminum layer, it manufactured as in an example 4. As for the structure manufactured by having the maximum upper layer with a thickness of about 20nm, luminescence was seen through this contact layer. These components showed the same property as each above-mentioned example.

[0079] The manufacture approach of an example 4 is applicable also to the contact layer shown in the example 2 and the example 3.

[0080] There are other approaches well-known in itself for adhering silicon / hydrogen layer, and an indium oxide layer. In the case of silicon, this includes the glow discharge of a silane, and vacuum evaporatio. In the case of indium oxide, as other possibility, tin is made to contain with an indium and it is possible to generate the indium tin oxide (ITO) which electrical characteristics approximate to the indium oxide used here very much. The adhesion approach contains vacuum evaporatio, RF, and DC sputtering.

[0081] Selection of the thickness of a charge impregnation contact layer is determined as the adhesion technique used by the optical transparency of the request in a contact layer. The ease of charge impregnation improves with constituting a charge impregnation contact layer as a compound layer. This compound layer includes the oxidation for pouring in an electron hole and an electron, respectively, and the thin film layer of a reduction conjugation polymer. Even if these special conjugation polymer layers are the same as the electroluminescence polymer of an active state, they may be different. The approach of doping such matter is common knowledge in this field, and is clearly indicated by the "conductive polymer handbook" (tee . Jay . SUKOTTEIMU (T. J.Skotheim)).

[0082] Since at least one charge impregnation contact layer is made to emit light at right angles to the flat surface of a component, it may be desirable to be transparence or that it is translucent, but when only radiation in the flat surface of a component is required, it is not necessarily the limitation, for example.

[0083] The limitation of the size of the electroluminescence devices manufactured is determined by the size of the substrate which can be used for spin coating. For example, it does in this way and coating of a silicon wafer with a diameter of 15cm is performed. Furthermore, in order to perform coating of a large area, techniques, such as draw coating, are instead used. Therefore, it is realizable to constitute the electroluminescence devices using the conjugation polymer which has the area of the range of square meter.

[0084] After some adhere adhesion of the metal layer which needs the temperature of the conjugation polymer containing PPV very high for vacuum evaporatio of an adhesion process, or an amorphous silicon layer, they can be borne at after treatment, such as performing the photoengraving-process process for determining an activity electroluminescence field. [at least] Although it is desirable when using spin or draw coating as an approach of giving a precursor polymer to the substrate decided with a conjugation polymer and the type of electroluminescence devices demanded uses PPV, all the melting processings in spin and a draw coating list can be used for making a conjugation polymer adhere on a substrate.

[0085] Electroluminescence devices are applicable to the various applications to which electroluminescence is helpful. It is applicable to the place where Semi-conductor LED was used conventionally. It is applicable also to the place where liquid crystal was used conventionally again. Electroluminescence devices have many properties used as the desirable alternative of liquid crystal.

[0086] Since electroluminescence devices emit light unlike a liquid crystal display, its vision is large. Furthermore, a large area LE component can solve the problem about the smoothness and spacing of a substrate which the large area liquid crystal display encountered. Especially electroluminescence devices are suitable for the matrix-address type display, for example, television, and the computer display. An example of the electroluminescence devices used for a matrix-address type display is shown in drawing 3. Here, the muscle which goes to one field of the semi-conductor layers long and slender also adheres to each charge impregnation

contact layer, and the split of one contact layer lies at right angles to the split of the glue line of another side. Addressing of each electroluminescence devices called the pixel of a display, i.e., the matrix of each field of a semi-conductor layer, is attained by choosing the specific split of a right angle as the specific split in a downward charge impregnation contact layer, and said 1st split of an upper charge impregnation layer. Furthermore, electroluminescence devices are suitable for using it as a television receiver, since the speed of response is quick as mentioned above, and since they can control especially the luminescent color by choosing a conjugation polymer and its semi-conductor band gap, they become possible by arranging the conjugation polymer from which Green and the red suitable for color mixture, and the color display using a blue pixel differ in electroluminescence devices.

[0087] Electroluminescence devices can be used also as each molding component of the indicator of for example, a car dashboard, a cooking device, or a video recorder. Each component can be manufactured in the configuration required of the target application. Furthermore, since electroluminescence devices do not need to be even, after the manufacture, the configuration of the windshield of a three-dimensions-configuration, for example, a car, or the aircraft can be imitated, and they can be fabricated, for example. In order to use it such, it is necessary to give a precursor polymer to a suitable substrate like transparence polymer films, such as polyester, polyvinylidene fluoride, or polyimide. If a precursor polymer is given to such a flexible polymer film continuation manufacture of the electroluminescence devices on a roll will be attained. Or a precursor polymer can also be given again on the form substrate beforehand manufactured for example, using the draw coating method.

[0088] Finally, electroluminescence devices can consider the application to the optical communication directly manufactured on the structure prepared so that an optical fiber and/or a thin film waveguide, and an effectiveness target might be made to do optical association of it and it might act as the light source. The same application is indicated by "Science - and - technology Inn Japan", and 8-14 pages (July, 1989) by SATOSHI ISHIHARA under the title "optical information processing."

[0089] The electroluminescence-devices light source can be appropriately used as laser.

[0090] Being utilized for optical communication by combining directly on a predetermined lower layer that optical association of an optical fiber or the electroluminescence devices which has the irregularity of a thin film should finally be carried out efficiently, and optical information should be utilized is expected. There is a 8 pages - 14 pages publication of "Optical Information Processing" in July, 1989 by SATOSHI ISHIHARA of Japan as a similar report.

[Translation done.]

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

[Drawing 1]

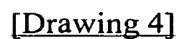
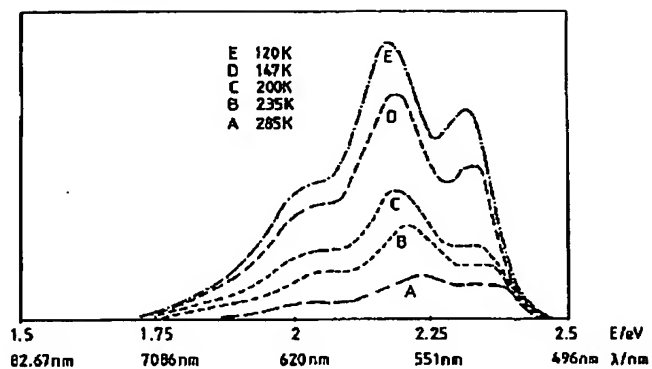
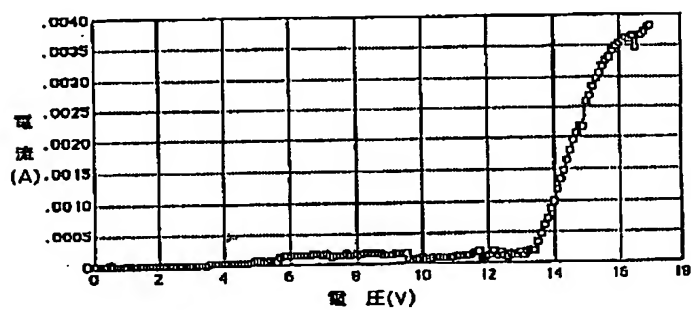


FIG. 4



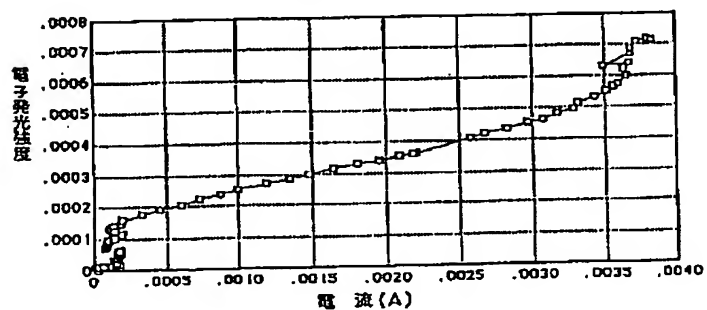
[Drawing 5]

FIG. 5



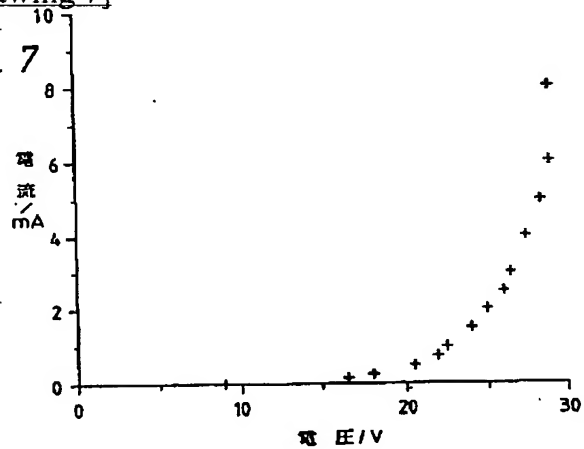
[Drawing 6]

FIG. 6

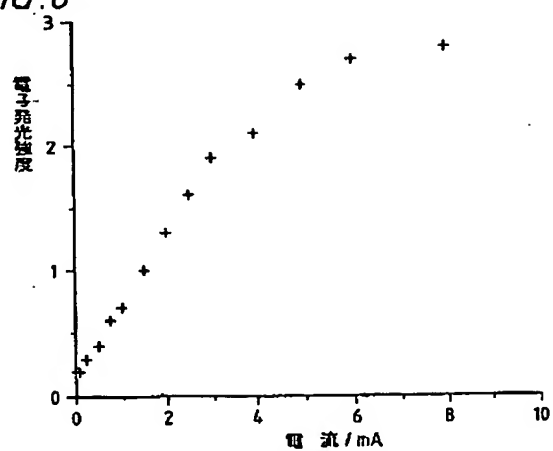


[Drawing 7]

FIG. 7



[Drawing 8]
FIG. 8



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-092576

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl. H05B 33/14
C08G 61/02
C08L 65/00
C09K 11/06
H01L 33/00
H05B 33/10
H05B 33/22
H05B 33/26

(21)Application number : 09-116158

(71)Applicant : CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGIES LTD

(22)Date of filing : 18.04.1997

(72)Inventor : FRIEND RICHARD H
BURROUGHS JEREMY H
BRADLEY DONAL D

(30)Priority

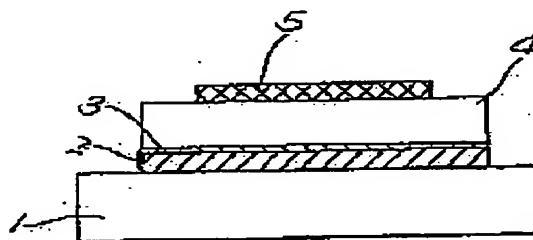
Priority number : 89 8909011 Priority date : 20.04.1989 Priority country : GB

(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a highly reliable electroluminescent element which has a wide surface area and whose electric power consumption is low by forming a poly phenylene vinylene PPV film with the thickness within a specified μm range on the surface of a first charge injection contact layer.

SOLUTION: Using a borosilicate glass 1 as a glass substrate, a first electric charge injection contact layer 2 is formed on the upper face of the substrate. This electric charge injection contact layer 2 is formed by thermal evaporation of aluminum through a shadow mask and the resultant substrate is exposed to air to form a thin film surface oxidized layer 3 and the electric charge injection contact layer is thus obtained. Next, a polymer solution is applied to the whole surface area of a joining substrate and while keeping the upper face in a horizontal state, the substrate is rotated at a specified rotation speed on an axis and the resultant substrate coated with a polymer precursor layer is thermally treated in a vacuum oven to convert the precursor into poly phenylene vinylene PPV. The obtained PPV film 4 has 100-300nm thickness. After that, a second electric charge injection contact layer 5 is formed on the PPV film 4 by evaporation of gold or aluminum and an electric charge injection contact layer with 20-30nm thickness is thus obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	19.05.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	16.11.1999
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2000-01724
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	14.02.2000
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-92576

(43)公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51)IntCl.⁴

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

C 0 8 G 61/02

C 0 8 G 61/02

C 0 8 L 65/00

C 0 8 L 65/00

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

A

審査請求 有 請求項の数25 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-116158

(62)分割の表示

特願平2-506028の分割

(22)出願日

平成2年(1990) 4月18日

(31)優先権主張番号

8 9 0 9 0 1 1 : 2

(32)優先日

1989年4月20日

(33)優先権主張国

イギリス (G B)

(71)出願人 597063048

ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
ー リミテッド

イギリス国、ケンブリッジ シービー1

2 ジュービー ステーション ロード 13

(72)発明者

フレンド リチャード ヘンリー

イギリス国、ケンブリッジ シービー3

0 エイチアール シャーロック ロード
6

(74)代理人

弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

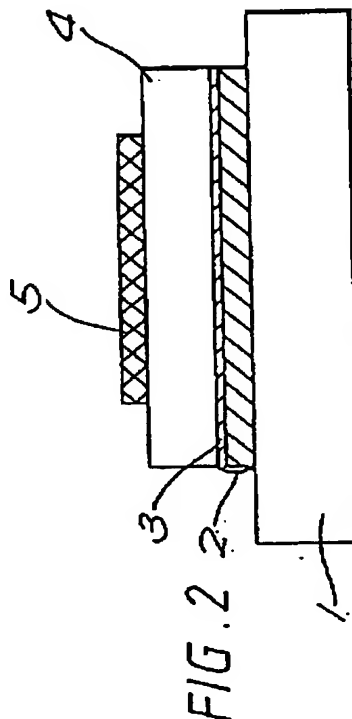
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電界発光素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】信頼性に富み、広面積化が可能な、しかも低消費電力で廉価に製造できる電界発光素子およびその製造方法を提供する。

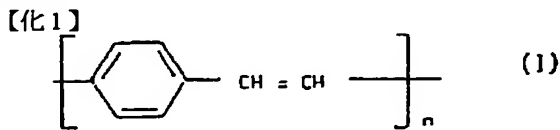
【解決手段】ガラス基板1の上面に第1の電荷注入接触層2が形成される。この第1の電荷注入接触層2はアルミニウムを熱蒸着したものである。この第1の電荷注入接触層2の表面に酸化物層3が形成される。さらに、前記酸化物層3の表面にPPV膜4を100から300 μ mの厚さに形成する。次に、前記PPV膜4上に第2の電荷注入接触層5を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一種の共役ポリマーからなる薄い緻密なポリマー膜の形状の半導体層、半導体層の第1の表面と接する第1の接触層および半導体層の第2の表面と接する第2の接触層とからなる電界発光素子であって、半導体層のポリマー膜は、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように半導体層を介して第1および第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】請求項1記載の電界発光素子において、共役ポリマーが式



【式中、フェニレン環は、必要に応じてそれぞれ独立してアルキル（好適にはメチル）、アルコキシ（好適にはメトキシまたはエトキシ）、ハロゲン（好適には塩素または臭素）またはニトロの中から選択される1つあるいはそれ以上の置換基を有していてもよい】のポリ（p-フェニレンビニレン）[PPV]であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項3】請求項1または2記載の電界発光素子において、薄い緻密なポリマー膜が10nmから5μmまでの範囲の実質的に均一な厚さのものであることを特徴とする電界発光素子。

【請求項4】前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、共役ポリマーが1eVから3.5eVの範囲の半導体バンドギャップを有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項5】前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、ポリマー膜の電界発光領域における共役ポリマーの割合が膜中に存在する共役ポリマー中での電荷移動の浸透しきい値を達成するのに十分であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項6】前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、第1の電荷注入接触層が、その一表面に薄い酸化層が形成されたアルミニウムの薄層であり、半導体層の第1の表面が前記酸化層と接触していることを特徴とする電界発光素子。

【請求項7】請求項1乃至5のいずれかに記載の電界発光素子において、第1の接触層がアルミニウムまたはマグネシウムと銀との合金からなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子。

【請求項8】請求項6記載の電界発光素子において、第2の電荷注入層がアルミニウムおよび金からなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子。

【請求項9】前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、第1および第2の電荷注入接触層の少なくとも1つが少なくとも半透明であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項10】請求項7記載の電界発光素子において、第2の接触層が酸化インジウムまたは酸化インジウムスズからなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項11】請求項1乃至5のいずれかに記載の電界発光素子において、第1の接触層が非晶質シリコンからなり、かつ第2の接触層がアルミニウム、金および酸化インジウムからなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子。

【請求項12】前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、第1および第2の電荷注入接触層の少なくとも1つが支持基板とも接触していることを特徴とする電界発光素子。

【請求項13】請求項9記載の電界発光素子において、支持基板が石英ガラスであることを特徴とする電界発光素子。

【請求項14】前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子からなるアレイであって、第1および第2の電荷注入接触層が前記アレイ中で選択的にアドレスされるように配置されていることを特徴とするアレイ。

【請求項15】少なくとも一種の共役ポリマーからなる薄い緻密な重合体膜の形状の半導体層を、前駆体ポリマーの薄膜をポリマー薄膜として基板上に付着させ、次に付着した前駆体ポリマーを高温に加熱して共役ポリマーを生成する工程によって基板上に付着させ、第1の接触層の薄層を前記半導体層の第1の表面と接して設け、そして、第2の接触層の薄層を前記半導体層の第2の表面と接して設ける電界発光素子を製造する方法であって、ポリマー膜が、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように前記半導体層と接した第1および第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項16】請求項15記載の製造方法において、先ず、支持基板上に前記第1の電荷注入接触層を付着させて複合基板を形成し、前記第1の電荷注入接触層上に薄い緻密なポリマー膜として前記前駆体ポリマーを付着させ、次に複合基板および前駆体ポリマーをポリマー膜中に前記共役ポリマーを生成する高温に加熱し、最後に前記第2の電荷注入接触層をポリマー膜上に付着させることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項17】請求項15または16記載の製造方法において、前駆体ポリマーが可溶性であり、かつスピニングによって基板上にポリマー薄膜として付着されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項18】請求項15乃至17のいずれかに記載の

製造方法において、前駆体ポリマーがポリ（p-フェニレンビニレン）[PPV]の前駆体ポリマーであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項19】請求項15乃至18のいずれかに記載の製造方法において、薄い緻密なポリマー膜が10nmから5μmまでの範囲の均一な厚さのものであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項20】請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1の電荷注入接触層が、その一表面に薄い酸化物質が形成されたアルミニウムの薄層であり、この第1の電荷注入接触層の酸化物質薄膜が半導体層の第1の表面と接触して設けられることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項21】請求項15乃至20のいずれかに記載の製造方法において、第2の電荷注入層がアルミニウムおよび金からなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項22】請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1の接触層がアルミニウムおよびマグネシウム／銀の合金からなる群から選択され、且つ第2の接触層が酸化インジウムであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項23】請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1の接触層が非晶質シリコンからなり、かつ第2の接触層がアルミニウム、金および酸化インジウムからなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項24】請求項15乃至24のいずれかに記載の製造方法において、第1および第2の電荷注入接触層が蒸着によって付着されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項25】請求項15乃至24のいずれかに記載の製造方法において、支持基板が石英ガラスであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界発光素子およびその製造方法に関し、一層詳細には、発光層が半導体である電界発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電界発光（EL）素子は、電界の影響により発光するよう構成されている。このように使用される半導体における物理的過程に対する一般的な作用は、半導体の相対する電極から半導体に注入される電子-正孔対の放射結合を通して行われる。その一例としては、GaPおよび同様なIII族-V族半導体を基礎とする発光ダイオードがある。これらの素子は、効果的且つ広範囲に利用されているものの、その大きさが非常に微小であるために大面積ディスプレイに使用するに際しては、困難を伴うばかりか不経済でもある。大面積ディスプレ

イへの使用が可能な代替品の材料は幾種類か知られており、そして無機半導体の中、ZnSに最も多大な努力が向けられた。この系は無視できない実用上の欠点、第1に信頼性が乏しいという問題がある。ZnSに係るメカニズムの一例は、強電界下において、半導体を通して1種のキャリアが加速されることによって、放射発光によって緩和する半導体の局部的励起が生じることであると考えられる。

【0003】有機材料の中、アントラセン、ペリレン、そしてコロネンのような単体芳香族分子（simple aromatic molecules）はエレクトロルミネセンスを示すことが知られている。

【0004】これらの材料の実用上の問題点としては、ZnSと同様にそれらが信頼性を欠くばかりか、これらの有機層と電流注入電極層（current-injecting electrode layers）との接合が困難なことである。

【0005】有機材料の昇華などの技術は、得られる層が軟らかく、再結晶し易く、および上部接触層（top contact layer）の高温析出に耐えることができないという不利を蒙る。

【0006】好適に改質された芳香族化合物のラングミュア-ブロッジエット（Langmuir-Blodgett）蒸着等の技術は膜の品質の劣化、能動物質の希釈、さらには、製造コストの高騰を招く。

【0007】アントラセンを利用した電界発光素子は、米国特許3,621,321号に開示されている。この素子は、多量の電力を消費し、且つ低ルミネセンスであるという不都合を有している。

【0008】改良した素子を提供しようとして、米国特許4,672,265号は、発光層として二層構造を有する電界発光素子を記載している。

【0009】しかしながら、前記二層構造に提案されている物質は、前述の不都合を有する有機材料である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の不都合を未然に回避するか、若しくは少なくとも前記不都合を低減化する電界発光素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の一態様によれば、少なくとも1種の共役ポリマーからなる薄い緻密なポリマー膜の形状の半導体層、半導体層の第1の表面と接する第1の接触層および半導体層の第2の表面と接する第2の接触層とからなる電界発光素子であって、半導体層のポリマー膜は、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように半導体層を介して第1および第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴と

する電界発光素子が提供される。

【0012】本発明は、適切な接触層から電荷キャリアを注入することによって共役ポリマー半導体にエレクトロルミネセンスを発揮させることができるという本発明者等による発見に基礎をおくものである。

【0013】共役ポリマーそれ自体は知られている。例えば、光学変調器へのそれらの利用が欧州特許出願0294061号で検討されている。その場合、ポリアセチレンが第1および第2の電極間の変調構造におけるアクティブ層として使用されている。光学変調効果をもたらすアクティブ層に空間電荷領域を形成するように電極の1つとアクティブ層との間に絶縁層を設ける必要がある。空間電荷層が存在するために、その崩壊が発光を行う電子/正孔対の形成が実現不能にされるので、そのような構造はエレクトロルミネセンスを示すことができない。いずれにせよ、欧州特許出願0294061号においてエレクトロルミネセンスが発揮されるということは、光学変調効果がそれによって破壊されるのでまったく望ましくない。

【0014】本発明に係る素子において、共役ポリマー (Conjugated Polymer) はポリ (p-フェニレンビニレン) であるのが好ましく、第1の電荷注入接触層 (first charge injection contact layer) は、一側の表面に薄い酸化物層が形成されたアルミニウムの薄層からなり、半導体層の第1の表面は前記酸化物層と接し、そして第2の電荷注入接触層 (second charge injection contact layer) はアルミニウムまたは金の薄層である。

【0015】他の実施態様において、共役ポリマーはPPVであり、第1接触層がアルミニウム、若しくはマグネシウムと銀の合金で、第2接触層は、酸化インジウムである。

【0016】さらに別の実施態様では、共役ポリマーはPPVであり、接触層の一つは非晶質シリコンからなり、他方の接触層は、アルミニウム、金、マグネシウム-銀合金、酸化インジウムからなる群の中から選択される。

【0017】これらの実施態様は、第1接触層あるいは第2接触層の中のいずれかを基板に積層し、PPVの薄層を付与し、そして、その上に前記積層されなかった接触層を積層することによって達成される。

【0018】好適には、ポリマー膜は、概ね10nmから5μmの範囲の均一な厚さを有し、共役ポリマーは1eVから3.5eVの範囲で半導体バンドギャップを有する。その上、ポリマー膜の電界発光領域における共役ポリマーの割合は、膜内に存在する共役ポリマー中での電荷移動の浸透しきい値を達成するのに十分である。

【0019】本発明の第2の態様によれば、少なくとも1種の共役ポリマーからなる薄い緻密な重合体膜の形状

の半導体層を、前駆体ポリマーの薄膜をポリマー薄膜として基板上に付着させ、次に付着した前駆体ポリマーを高温に加熱して共役ポリマーを生成する工程によって基板上に付着させ、第1の接触層の薄膜を前記半導体層の第1の表面と接して設け、そして、第2の接触層の薄膜を前記半導体層の第2の表面と接して設ける電界発光素子を製造する方法であって、ポリマー膜が、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように前記半導体層と接した第1および第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とする電界発光素子の製造方法が提供される。

【0020】共役ポリマーとは、ポリマーの主骨格に沿って非極化π電子系を有するポリマーを意味する。この非極化化したπ電子系は半導体特性をポリマーに付与し、また、ポリマーの骨格に沿って高い移動度を有する正と負の電荷キャリアを担持する能力をポリマーに与える。

【0021】そのようなポリマーは、例えば、R. H. フレンドにより、Journal of Molecular Electronics 4 (1988) January-March, No. 1, の第37頁〜第46頁で検討されている。

【0022】本発明の基礎となるメカニズムは、以下のとおりである。すなわち、正の接触層は、ポリマー膜に正の電荷キャリアを注入し、負の接触層は、ポリマー膜に負の電荷キャリアを注入する。これらの電荷キャリアは、結合して放射的に崩壊する電荷対を形成する。これを達成するために、正の接触層は高い仕事関数を有するように、また、負の接触層は低い仕事関数を有するように選択するのが好ましい。従って、負の接触層は、電子注入材料、例えば、ポリマー半導体層と接して設けられ、回路を介して外部電位を印加することによってポリマー半導体に対して負にされたときに、ポリマー半導体層に電子を注入することができる金属またはドープ半導体 (doped semiconductor) から構成される。正の接触層は正孔注入材料、例えば、ポリマー半導体層と接して設けられ、回路を介して外部電位を印加することによってポリマー半導体に対して正にされた時に、ポリマー半導体層に一般に「正孔」と呼ばれる正電荷を注入することができる金属またはドープ半導体から構成される。

【0023】所望のエレクトロルミネセンスを生ずるためには、ポリマー膜は非発光性再結合の中心として作用する欠陥が実質的に存在しないことを必要とする。なぜならば、そのような欠陥はエレクトロルミネセンスを妨害するからである。

【0024】少なくとも1つの接触層は、電荷注入材に加えて、電子対正孔のエレクトロルミネセンス層への注

入比を制御し、且つ放射崩壊が接触層の電荷注入材から離れて生じることを確実にするのに役立つ材料、好ましくは有機材料の層を含むことができる。

【0025】共役ポリマーの膜は、好適には、単一共役ポリマーあるいは共役ポリマーのセグメントを含む単一コポリマーから構成される。またあるいは、共役ポリマーからなる膜は、共役ポリマーまたはコポリマーと別の適当なポリマーとの混合物から構成されることも可能である。

【0026】ポリマー膜のさらに好ましい特徴は以下の通りである。

(i) ポリマーは酸素、湿度、高温にさらされることに対して安定であるべきである。

(ii) ポリマー膜は良好な下地層との間の接着性、温度上昇および圧力圧迫を原因とする亀裂の発生に対する阻止能力、並びに縮み、膨張、再結晶あるいは他の形態変化に対する抵抗性を有するべきである。

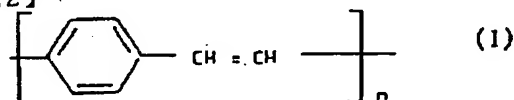
(iii) ポリマー膜は、例えば、高結晶性と高融点により、イオン/原子移動工程に対して回復性があるべきである。

【0027】次に、本発明に係る実施態様の一例を、図面を参照しながら記述する。

【0028】共役ポリマー膜は、好適には、下記式のポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV] であり、下記式において、フェニレン環は、必要に応じて各々独立してアルキル (好適にはメチル)、アルコキシ (好適にはメトキシ若しくはエトキシ)、ハロゲン (好適には塩素若しくは臭素) またはニトロのなかから選択される1つあるいはそれ以上の置換基を有していてもよい。

【0029】

【化2】



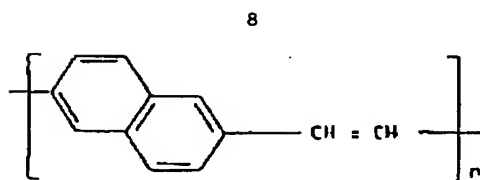
【0030】ポリ(p-フェニレンビニレン) から誘導されるその他の共役ポリマーもまた、本発明に係る電界発光素子のポリマー膜として使用されるのに適している。

【0031】以下にそのような誘導体の典型例を示す。

(i) 式 I のフェニレン環を縮合環系に置き換える、例えば、フェニレン環をアントラセンあるいはナフタレン環系に置換することによって得られる、以下のような構造を示すポリマー。

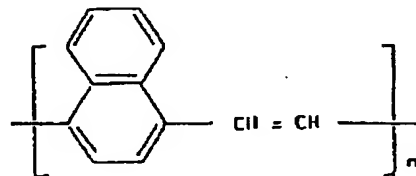
【0032】

【化3】



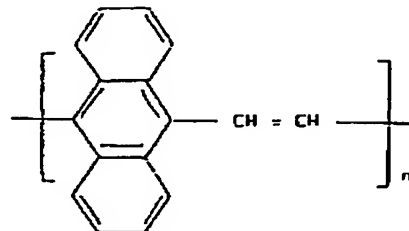
【0033】

【化4】



【0034】

【化5】

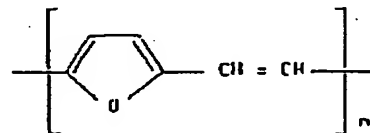


【0035】これらの代用多環系もまた前記フェニレン環に関して説明した種類の1あるいはそれ以上の数の置換基を有してもよい。

(ii) フェニレン環をフラン環などの複素環系に置換することによって得られる、以下のような構造を示すポリマー。

【0036】

【化6】

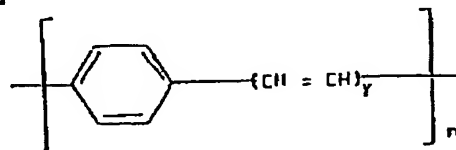


【0037】前記のとおり、上記フラン環もフェニレン環に対して先に述べた種類の1あるいはそれ以上の数の置換基を有してもよい。

(iii) 各々のフェニレン環 (若しくは上記 (i) あるいは (ii) において説明した他の環系) の1つに結合したビニレン部分の数を増やすことによって得られる以下のような構造を示すポリマー。

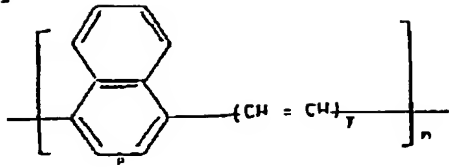
【0038】

【化7】



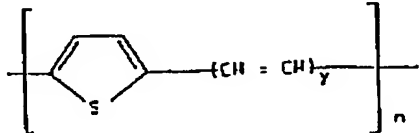
【0039】

【化8】



【0040】

【化9】



【0041】前記構造式において、 y は2、3、4、5、6、7を示す。

【0042】同様に、これらの環系は前記種々の置換基を有してもよい。

【0043】これらの種々の異なるPPV誘導体は異なる半導体エネルギーギャップを有する。このことは全可視スペクトル部にわたって異なる波長で発光する電界発光素子を構成することを可能とする。

【0044】共役ポリマー膜は溶液加工または熔融加工可能な「前駆体」ポリマーを化学処理および／または熱処理することによって製造することができる。後者の前駆体ポリマーは引き続いて脱離反応によって共役ポリマーに転化する前に精製または所望の形状に前処理することができる。

【0045】前記の各種のPPV誘導体膜は、適当なスルホニウム前駆体を使用することにより同様に導電性基板に付与することができる。

【0046】一般に、好適には、スルホニウム塩前駆体(II)よりも有機溶媒に対する溶解度が高いポリマー前駆体を用いるのが有利な場合がある。アルコキシ基(通常メトキシ)あるいは、ビリジニウム基のような親水性の低い基によって前駆体中のスルホニウム部を置き換えることによって有機溶媒に対する溶解度を高めることができる。

【0047】代表的には、ポリ(フェニレンビニレン)の膜は、図1に示すような反応図式に基づいた方法により、導電性基板上に付与される。スルホニウム塩単量体(II)は、水溶液、水エタノール混液、若しくはメタノール中で前駆体ポリマー(III)に合成される。そのようなプレポリマー(III)の溶液は、ホトレジスト処理のために半導体産業で用いられている一般的なスピンコーティング技術により導電性基板上に付与することができる。次に、得られた前駆体ポリマー(III)膜は、通例200℃から350℃の温度に加熱することによりポリ(フェニレンビニレン)(I)に転化される。

【0048】単量体(II)の化学合成、その前駆体(II

I)への重合、そしてPPVへの熱転化のために必要な詳細な条件は、文献、例えば、D. D. C. BradleyによるJ. Phys. D (Applied Physics)、20、1389 (1987)およびJ. D. Stenger Smith、R. W. LenzとG. WegnerによるPolymer、30、1048 (1989)に記載されている。

【0049】ポリ(フェニレンビニレン)膜は、10nmから10μmの厚さで得られることを見出した。これらのPPV膜は、ごくわずかなピンホールしかみられない。PPV膜は、約2.5eV(500nm)の半導体エネルギーギャップを有する。PPV膜は、強く、室温で酸素とほとんど反応せず300℃を超過する温度で空気以外に安定である。

【0050】前駆体ポリマーの退去基を改質して、脱離反応がさらに別の中間構造を生ずることなく単一反応によって進行することを確実にすることによって材料の秩序化の向上が達成される。従って、例えば、 n -ジアルキルスルホニウム成分をテトラヒドロチオフェニウム成分に置き換えることができる。後者の成分はジアルキルスルフィドに見られるようにアルキルメルカプタンに分解することなく単一の退去基として脱離する。ここに述べる例において、使用する前駆体ポリマーはジアルキルスルホニウム成分をジメチルスルフィドおよびテトラトリエプロチオフェン(tetratryebrothiophene)として選択したものを共に含む。これらの前駆体は共に以下の実施態様に示す素子構造体を使用するのに好適なPPV膜を生じる。

【0051】それ以外の適当な共役ポリマーの膜を形成する材料は、ポリ(フェニレン)である。

【0052】この材料は、5、6-ジヒドロキシシクロヘキサ-1、3-ジエンの生化学的に合成される誘導体を出発物質として製造することができる。これらの誘導体は、ラジカル開始剤を使用することによって重合して単一溶媒に溶ける前駆体ポリマーとすることができる。このポリ(フェニレン)の製造は、Ballard et al、J. Chem. Comm. 954 (1983)により詳細に記載されている。

【0053】ポリマー前駆体溶液は、導電性基板上に薄い膜としてスピンコートされ、そしてその後通例140℃から240℃の範囲で熱処理されて共役ポリ(フェニレン)ポリマーに転換される。

【0054】ビニル若しくはジエン単量体を用いる共重合もまたフェニレンコポリマーを得るように行うことができる。

【0055】必要な共役ポリマー膜を形成するために使用することができるさらに別の種類の材料は、主共役鎖に結合した巨大な側鎖基の存在によってあるいは共役ポリマーをその1つまたはそれ以上の成分が非共役である共重合体構造に組み入れることによってそれ自体溶液加

工可能であるかまたは溶融加工可能であるかのいずれかである共役ポリマーである。例えば、前者の例には以下ものがある。

(a) ポリ(4, 4'-ジフェニレンジフェニルビニレン) [PDPV] は、両方のビニレンの炭素がフェニル環により置換されているアリーレンビニレンポリマーである。それは、普通の有機溶媒に溶けるので薄い膜を形成できる。

(b) ポリ(1, 4-フェニレン-1-フェニルビニレン) とポリ(1, 4-フェニレンジフェニルビニレン) ポリマーは P P V の類似物質であり、それぞれ 1 つあるいは両方のビニレンの炭素がフェニル基と置換されている。それらは各々有機溶媒に溶け、キャストまたはスピン被覆されて薄膜となる。

(c) 普通の有機溶媒中で溶液加工可能であり、また、長いアルキル序列(アルキルはオクチルと等しいかそれ以上に長い)に関しては、溶融加工も可能であるポリ

(3-アルキルチオフェン) ポリマー(アルキルは、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシル等のいずれか 1 つ)。

(d) ポリ(3-アルキルピロール) ポリマーはポリ(3-アルキルチオフェン) ポリマーと類似であることが予想される。

(e) ブチルよりも大きなアルキルを有するポリ(2, 5-ジアルコキシ-p-フェニレンビニレン) ポリマーは溶解加工可能である。

(f) ポリ(フェニルアセチレン) は主鎖中の水素原子がフェニル基に置換されたポリアセチレンの誘導体である。この置換によって、材料は可溶性にされる。

【0056】ポリマーの必要な加工性を得、導電性基板(電荷注入接触層)上への要求される均一な薄膜の形成を容易にするために共役ポリマーと他のポリマーとのポリマーブレンドを形成するのが適している場合もある。

【0057】共役ポリマーの膜を形成するのに、そのようなコポリマーまたはポリマーブレンドを用いるとき、前記共役ポリマーの膜を組み入れる電界発光素子の活性部位は、コポリマーあるいはポリマーブレンドのパールコレーションしきい値と同じかそれ以上に大きい多量の共役ポリマー部位を含まなければならない。

【0058】半導体電界発光層は、異なったバンドギャップおよび/または多数電荷種を有するポリマー層を有する複合層として形成されているので、例えば、電荷注入層から電界発光素子の特定の領域内への注入電荷の集中が達成される。複合層は、ポリマー層の連続析出によって形成することができる。種々の膜がスピンまたはドローコーティングによって共役ポリマーに前駆体の形で付着される場合、共役ポリマーへの転化工程によって膜が不溶性にされるので、その後の層をこの先に付着された膜を溶解することなく同様に付与することができる。

【0059】

【実施例】

「実施例 1」図 2 および図 3 に関し、電界発光素子を以下のように構成した。

【0060】ガラス基板、例えば、約 1 mm の石英または、ホウケイ酸塩ガラス 1 の上面に第 1 の電荷注入接触層 2 を形成した。電荷注入接触層は、約 20 nm の厚さの層を作るためのシャドウマスクを介してアルミニウムを熱蒸着させて形成した。前記シャドウマスクを使用して幅 2 mm、間隙 2 mm および長さ 15 mm の一連の平行に並ぶ細片状であるパターンを形成する。得られたアルミニウム電荷注入接触層を次に薄い表面酸化物層 3 を形成するために空気にさらした。このようにして電荷注入接触層を形成した。

【0061】10~25 g のメタノールにつき 1 g のポリマー濃度の P P V の前駆体メタノール溶液を前記の結合基板にスピンコーティングした。これは、結合基板の全表面にポリマー溶液を塗布し、次にその上面を水平に保持して 5000 r. p. m. までの速度で軸の回りに回転することによって達成された。次に、得られた基板とポリマー前駆体層を真空オープン中、300℃の温度で 12 時間加熱した。この熱処理によって、前駆体ポリマーは P P V に変換された。得られた P P V 膜 4 は 100 から 300 nm の厚さであった。必要最低限の膜の厚さを膜のコンダクタンスによって設定し、下限は 20 nm 程度である。しかしながら、好ましい厚さの範囲は 20 nm から 1 μm の範囲である。

【0062】次に、第 2 の電荷注入接触層 5 を、P P V 膜の上に金あるいはアルミニウムを蒸着させて形成した。シャドウマスクを再度使用して、P P V 膜の表面上にパターンを形成し、幅 2 mm、間隙 2 mm、長さ 15 mm の平行に並ぶ一連の細長い小片を第 1 の電荷注入接触層に直角に回転して形成した。第 2 の電荷注入接触層の厚さは、20 から 30 nm の範囲であった。このようにして正孔注入接触層を形成した。

【0063】電荷注入接触層のうち少なくとも 1 つは、素子の平面に垂直に電界発光素子から発光させるために透明、若しくは半透明であることが望ましい。本実施例では、このことは金、若しくはアルミニウムの層が 30 mm 以下の厚さである時になされる。P P V 層の厚さが約 200 nm の素子に関し、電荷注入および強いエレクトロルミネセンスの発現に対するしきい電圧は、約 40 ボルトである。この電圧は、 2×10^6 V cm⁻¹ のしきい電界を印加する。2 mA/cm² の電流密度において、半透明の電極を通してなされる発光は、通常の照明条件で、肉眼で見られた。素子の出力は、100 KHz までの周波数にはほとんど依存しなかった。このことは、電界発光素子の応答時間が非常に短く、10 マイクロ秒より速いことを示している。使用に際し、電界発光素子は、特別な用心をすることなく空気中で操作され、

機能低下の兆候はなにも示さなかった。

【0064】素子から出力された光を、格子モノクロメータにより分光し、シリコン光起電力のセルで検出し、そして、測定を室温（20℃）とし、光学通路を有する低温保持装置に素子を保持して低温での両方で行った。その結果を図4に示す。電界発光素子のスペクトルは、ピークが温度によってその位置をわずかにシフトして0.15 eVだけ異なって690 nmから500 nm（1.8 eVから2.4 eV）のスペクトル範囲で発光することを示している。

【0065】電界発光素子層と比べて低い仕事関数を有するので電子注入接触層として用いるのに適した他の材料は、（非晶質あるいは結晶性）のn-ドーピングシリコン、酸化膜を有するシリコン、純粋、若しくは金などの他の金属との合金であるアルカリ、およびアルカリ土類金属類である。また、“n形ドーピング”共役ポリマーの薄膜層を、金属層と電界発光ポリマー層との間に介在させて、電子注入接触層を形成することもできる。

【0066】電界発光層と比べて高い仕事関数を有するので正孔注入層として用いるのに適した他の材料は、インジウム／スズ酸化物（可視スペクトル部で透明である）、白金、ニッケル、パラジウム、および黒鉛である。また、電気化学的に重合されたポリピロール、ポリチオフェン等の“p形ドーピング”共役ポリマーの薄膜を金属層と電界発光ポリマー層との間に介在させることによって正孔注入層を形成することもできる。

【0067】前記材料は、以下のように付与することができる。すなわち、白金のような融点温度が特に高い金属を除いた全ての金属は、蒸着により付着させることができる。インジウム／錫の酸化物を含む全ての合金は、DCまたはRFスパッタリング法および電子ビーム蒸着法を用いて付着させることができる。非晶質シリコンの付着はシリコンとホスフィンなどのドーピング剤との混合物からグロー放電付着法によって行うことができる。

【0068】以下は、これらの材料を使った構造物の例である。

「実施例2」本実施例の構造物は、ガラス基板上の一連の層として付着される。まず、導電性であるが透明な酸化インジウムを酸素の存在下にインジウムターゲットからイオンビームスパッタリングする方法によって基板上に付着させた。

【0069】試料は 10^{-8} mbarのベース圧力の低温ポンプ装置中で調製する。ここで使用する全ての付着法に関し、基板は水冷し、室温に保持する。代表的には 2×10^{-4} mbarの酸素圧力の存在下の代表的に0.1 nm/秒の付着速度でのインジウムターゲットからのイオンビームスパッタリングによって、代表的に 5×10^{-4} Ω cmの抵抗率を有する透明な酸化インジウムの膜が形成された。代表的に、100 nmの厚さによって単位面積当たり約50 Ωの比シート抵抗が与えられる。そ

のような膜は可視スペクトル部において90%より好ましい光学透過係数を有している。

【0070】これらの膜は、X線および電子解析測定から判定して非晶質構造である。

【0071】次に、PPV層を上記実施例1に記載した手順を用いて酸化インジウム層上に付着させる。最後に、アルミニウムの上部接触層を代表的には50 nmの厚さに蒸着によって付着させる。この構造体を操作すると、酸化インジウム接触層が正の接触層として、およびアルミニウム接触層が負の接触層として機能する。発光は酸化インジウム層を通して見られる。

【0072】このようにして構成された、70 nmの厚さのPPV層および2 mm²の活性領域を有する構造体の結果を図5および図6に示す。発光に関連する電流のしきい値は図5において約1.4 Vであることがわかる。素子の分光的に総和した光出力の強度の変動を図6に電流の関数として示す。

「実施例3」この構造体の製造は上部金属接触層までは上記実施例2と同じである。本実施例では、蒸着によって銀とマグネシウムとの合金を付着させて、負の接触層として作用する上部接触層を形成する。蒸着は1:10のモル比の銀およびマグネシウム粉体の混合物をボート中で加熱することによって実施され、代表的に50 nmの厚さの膜が付着された。

【0073】マグネシウムは、小さい仕事関数を有するので、負の電極用の材料として望ましいものである。銀を添加して合金を形成することによって、ポリマー層への金属膜の接着性およびその酸化に対する耐性が改善される。これらの試料の電流／電圧および電界発光特性は、実施例2に記載したものと類似していた。

「実施例4」これらの構造体は負の電極として作用する非晶質シリコン-水素合金層および正の電極として作用する酸化インジウムを用いて制作した。アルミニウムまたはクロムの蒸着金属接触層を有するガラス基板を使用する。次に、非晶質シリコン-水素膜を以下に詳細に説明する高周波加熱（RF）スパッタリングによって付着させた。

【0074】使用するRFスパッタリング装置は2つのターゲットおよび液体窒素冷却ゲッターを有し、8 cmのターゲット-基板間隔で操作される。処理室は 5×10^{-8} mbarのベース圧力である。マグネトロンターゲットに3 mmの厚さにn-ドーピングSiウェハ層を担持させる。試料を付着させる前に1~2時間予備スパッタリングすることによってこれらのターゲットを浄化する。上記のようにして製造された基板を、3 cmの厚さのCuおよびAl基板の裏側の温度が250~300℃になるように放射加熱する。基板を約6 r. p. m.で回転する。使用するスパッタリングガスは0.007~0.013 mbarの圧力において30%のH₂を含むArであり、蒸着の間連続して処理室に通ず。使用するRF

出力は2Wの反射出力を有して250Wである。付着速度は代表的には12nm/分であり、この場合1μmの膜厚に対し1.5時間の付着時間を要する。

【0075】得られた非晶質Siは赤茶色である、 $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ の直流抵抗率を有している。

【この抵抗率は試料の上側または下側に長さ3mm、間隔0.25mmで2つのAlパッドを蒸着し、それら2つのコンタクト間の抵抗を測定することによって求めた】。

【0076】次に、PPV層を上記実施例1に記載したように非晶質シリコン-水素層に付与し、引続き実施例2で記載した手順を用いてこのPPV層の上に直接酸化インジウム層を付着させた。

【0077】上記工程を用いて製造した面積14m²、シリコン-水素層の厚さ1μm、PPV層の厚さ40nmおよび酸化インジウム層の厚さ250nmの構造体に関して得られた結果を図7および図8に示す。図7に、順バイアス（酸化インジウム層が正）における素子の電流対電圧特性を、また図8に電流に対する総和光出力の変動を示す。電荷注入および発光は約17Vで開始され、本実施例の場合抵抗性のシリコン-水素層が存在するために、このしきい値を越えた電流の上昇は、例えば図5に示すようにそのような層を有しない構造に見られるよりなからである。

【0078】また、この種の構造体は逆バイアス（シリコン-水素接触層に対して酸化インジウム接触層が負）においてより弱い電界発光を示した。しかしながら、順バイアスで操作するのが好ましい。

「実施例5」酸化インジウム最上層を半透明の金またはアルミニウム層に置き換えたことを除いて実施例4におけるように製造した。約20nmの厚さの最上層を有して製造された構造体はこの接触層を通して発光が見られた。これらの素子は、上述の各実施例と同様の特性を示した。

【0079】実施例4の製造方法は、実施例2および実施例3に示した接触層にも適用することができる。

【0080】シリコン/水素層およびインジウム酸化物層を付着するためのそれ自体公知の他の方法がある。シリコンの場合、これは、シランのグロー放電と蒸着を含む。インジウム酸化物の場合、他の可能性として、インジウムと共にスズを含有させて、ここで用いているインジウム酸化物に電気的特性が非常に近似している酸化インジウムスズ（ITO）を生成することが考えられる。付着方法は、蒸着、RFおよび直流スパッタリングを含む。

【0081】電荷注入接触層の厚さの選択は、用いられる付着技術と、接触層における所望の光学的透明度によって決定される。電荷注入の容易性は、電荷注入接触層を複合層として構成することで改善される。この複合層は、正孔および電子を夫々注入するための酸化および還

元共役ポリマーの薄膜層を包含する。これらの特別な共役ポリマー層は、活性状態の電界発光ポリマーと同じであっても違っていてもよい。このような物質をドーブする方法は、この分野においては周知であり、「導電性ポリマーハンドブック」（ティ. ジェイ. スコッティム（T. J. Skotheim））に明確に記載されている。

【0082】少なくとも1つの電荷注入接触層は、素子の平面に垂直に発光させるため透明または半透明であるのが好ましい場合があるが、例えば、素子の平面内での放射しか要求されない場合には必ずしもその限りではない。

【0083】製造される電界発光素子のサイズの限界は、スピンコーティングに使用することができる基板のサイズによって決定される。例えば、このようにして直径15cmのシリコンウエファのコーティングが行われている。さらに、広い面積のコーティングを行うためには、ドローコーティングなどの技術がその代わりに用いられる。従って、平方メートルの範囲の面積を有する共役ポリマーを用いた電界発光素子を構成することが実現できる。

【0084】PPVを含む共役ポリマーの少なくともいくつかは、付着工程が蒸着のために非常に高い温度を必要とする金属層の付着、あるいは非晶質シリコン層を付着した後、活性電界発光領域を決定するための写真製版工程を行う等の後処理に耐えることができる。前駆体ポリマーを共役ポリマーおよび要求される電界発光素子のタイプによって決まる基板に付与する方法としてスピンまたはドローコーティングを使用するのがPPVを使用する場合には好ましいが、スピンおよびドローコーティング並びに溶融加工の全てを共役ポリマーを基板上に付着させるのに使用することができる。

【0085】電界発光素子は電界発光が役に立つ種々の用途に適用することができる。それは従来半導体LEDが使用されていたところに使用することができる。それはまた従来液晶が使用されていたところにも使用することができる。電界発光素子は液晶の望ましい代替物とされる多くの特性を有している。

【0086】電界発光素子は液晶ディスプレイと違って発光するので、視覚が広い。さらに、大面積液晶ディスプレイが遭遇した基板の平面性および間隔に関する問題を、大面積LED素子は解決することができる。電界発光素子はマトリックスアドレス型ディスプレイ、例えば、テレビジョンおよびコンピュータディスプレイに特に適している。マトリックスアドレス型ディスプレイに使用する電界発光素子の一例を図3に示す。ここでは、各電荷注入接触層が半導体層のいずれかの面に細長くいく筋にも付着され、一方の接触層の細片が他方の接触層の細片と直交している。ディスプレイの画素と呼ばれる個々の電界発光素子、すなわち半導体層の各領域の

マトリックスのアドレス指定は下方の電荷注入接触層中の特定の細片および上方の電荷注入層の前記第1の細片に直角の特定の細片を選択することによって達成される。さらに、電界発光素子は前記のように応答速度が速いので、テレビジョン受像器として使用するのに適しており、特に発光色を共役ポリマー、またその半導体バンドギャップを選択することによって制御することができるので、混色に適するグリーン、レッドおよびブルー画素を用いるカラーディスプレイが電界発光素子中に異なる共役ポリマーを配置することによって可能となる。

【0087】電界発光素子は、例えば車両ダッシュボードの表示器、調理器またはビデオ記録器の個々の造形素子としても使用することができる。各素子は目的とする用途に要求される形状に製造することができる。さらに、電界発光素子は平らである必要がないので、例えば、その製造後に三次元的形状、例えば車両または航空機の風防ガラスの形状に倣って成形することができる。そのように使用するためには、前駆体ポリマーをポリエステル、ポリフッ化ビニリデンまたはポリイミドなどの透明ポリマーフィルムのような適切な基板に付与する必要がある。前駆体ポリマーをそのような可撓性ポリマーフィルムに付与するならば、ロール上での電界発光素子の連続製造が可能となる。あるいはまた、前駆体ポリマーを、例えばドローコーティング法を用いて予め製造された形基板上に付与することもできる。

【0088】最後に、電界発光素子は、それを光学繊維および／または薄膜導波管と効果的に光学結合させて光源として作用するように準備された構造体上で直接製造する光通信への用途が考えられる。同様な用途が“サイエンス・アンド・テクノロジー・イン・ジャパン”、8

～14頁（1989年7月）に「オプティカル・インフォメーション・プロセッシング」という題名でサトシ・イシハラによって記載されている。

【0089】電界発光素子光源はレーザーとして適切に使用することができる。

【0090】最後に、光学繊維あるいは、薄膜の凹凸を有する電界発光素子を能率的に光学結合させて光情報を活用すべく、所定の下層上に直接組み合わせることにより光通信に活用されることが予想される。類似の記事として日本のサトシ・イシハラにより1989年7月の“Optical Information Processing”の8頁～14頁の記載がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】共役ポリマーを配設するための反応図式を示す図である。

【図2】本発明に係る電界発光素子の概略図である。

【図3】本発明に係る電界発光素子の概略図である。

【図4】図2並びに図3に記載された素子の発光出力を示すグラフである。

【図5】本発明の他の実施態様に係る電界発光素子のそれぞれ電流対発光および出力強度対印加電圧を示すグラフである。

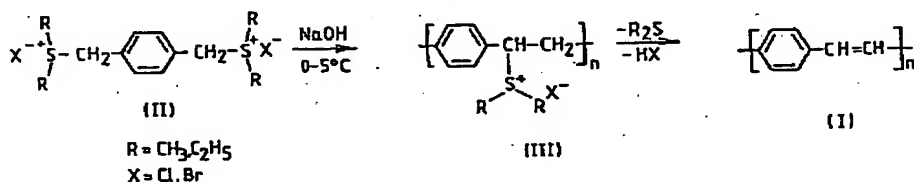
【図6】本発明の他の実施態様に係る電界発光素子のそれぞれ電流対発光および出力強度対印加電圧を示すグラフである。

【図7】本発明のさらに他の実施態様に係るそれぞれ電流出力および電界発光強度を示すグラフである。

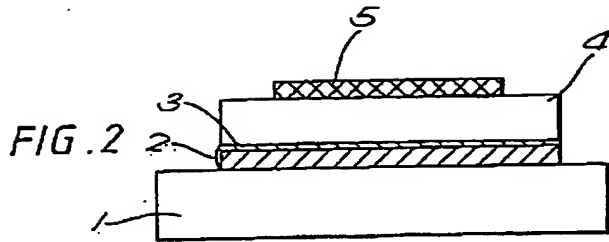
【図8】本発明のさらに他の実施態様に係るそれぞれ電流出力および電界発光強度を示すグラフである。

【図1】

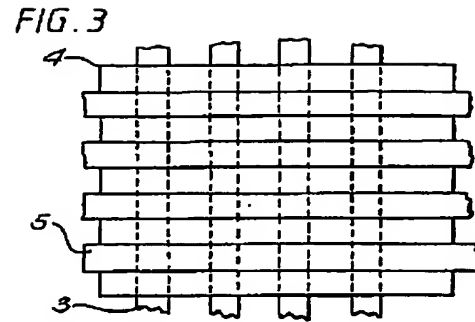
FIG. 1



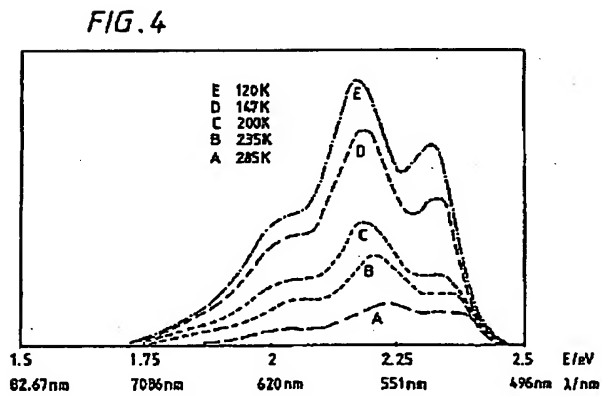
【図2】



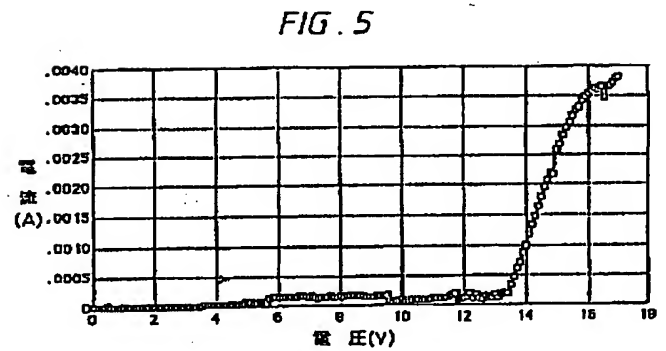
【図3】



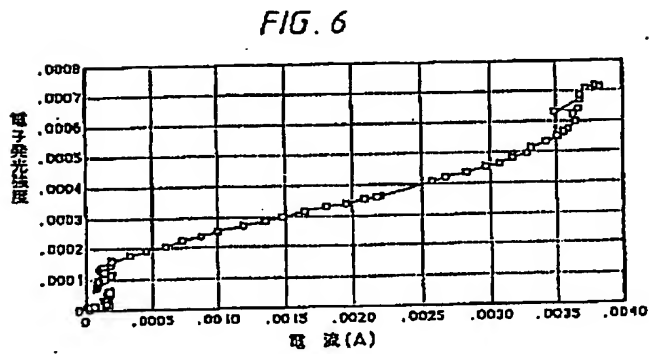
【図4】



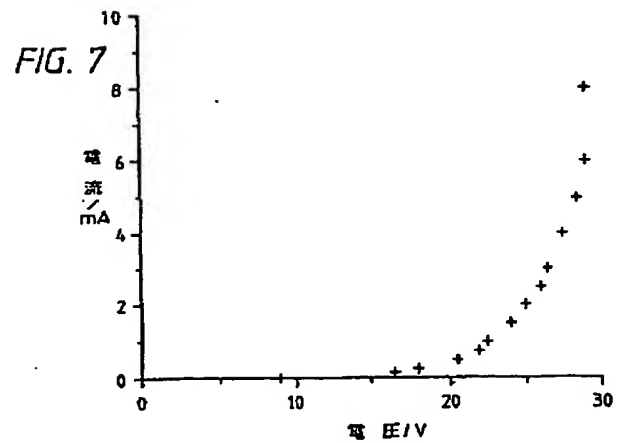
【図5】



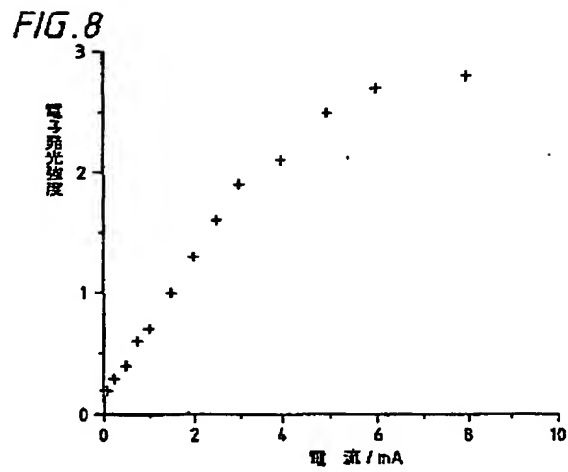
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 5 B 33/10
33/22
33/26

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10
33/22
33/26

(72) 発明者 バローグス ジェルミー ヘンリー
アメリカ合衆国、ニューヨーク00516 コ
ールドスプリング パーソネイジ ストリ
ート 11

(72) 発明者 ブラッドリー ドナル ドナット コーナ
イギリス国、ケンブリッジ シービー 3
0 ディー 5 チャーチル カレッジ (番地な
し)